

7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-223367

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 B 33/02

F 2 1 V 5/02

識別記号

F I

H 0 5 B 33/02

F 2 1 V 5/02

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-21528

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月4日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 唐沢 察江

茨城県稲敷郡阿見町中央8-3-1 三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 金井 浩之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

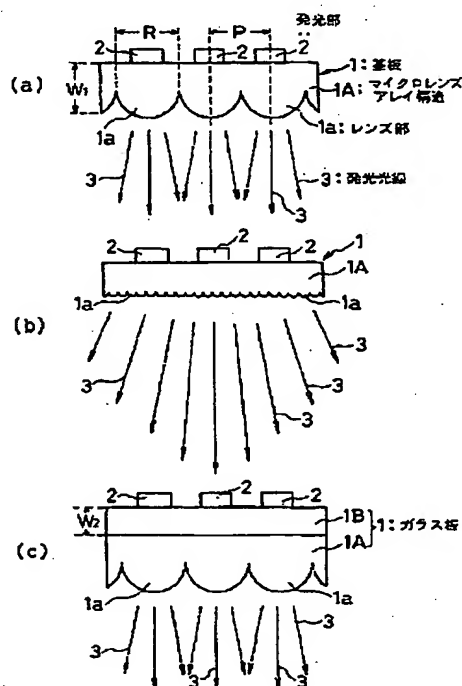
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 軽量で、低電圧駆動においても高輝度を実現する有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 基板、陽極、有機発光層及び陰極よりなる有機電界発光素子において、基板1としてプラスチック製マイクロレンズアレイ構造1Aを有する基板を用いる。

【効果】 通常の平板状の基板を用いた場合には、発光部の発光光線はそのまま基板を通過するのに対し、マイクロレンズアレイ構造1Aの基板1であれば、発光部2の発光光線3はマイクロレンズアレイ構造の凸部に集光される。このため、高輝度化が図れる。また、プラスチック製マイクロレンズアレイ構造であれば軽量化が可能である。



BEST AVAILABLE COPY

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 基板の一方の板面上に、陽極、有機発光層及び陰極が積層された有機電界発光素子であって、該基板がプラスチック製マイクロレンズアレイ構造を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 マイクロレンズアレイ構造が、光硬化性樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 光硬化性樹脂が、多官能(メタ)アクリレート化合物含有光硬化性液状モノマーを光硬化した光硬化性樹脂であることを特徴とする請求項2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 マイクロレンズアレイ構造が、マスクを介した露光により製造されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 基板が、ガラス基板上にマイクロレンズアレイシートを積層したものであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関する。詳しくは、高輝度化された有機電界発光素子に関する。

**【0002】**

【従来の技術】最近の有機電界発光素子は、耐久性の向上、フルカラー化のための正孔輸送層、発光層等の材料や層構造の開発により、かなり実用的となってきた。しかし、耐久性向上のために、低電圧駆動としたり、フルカラー化のためにカラーフィルター等を使用すると輝度が低下するという問題があった。近年、高発光効率で安定性に優れた色素の探索が行われているが、色素の改良だけでは充分なものが得られていないのが現状である。

【0003】また、有機電界発光素子の基板としては、光学特性、機械的強度等の特性から、通常、ガラス基板が使用されている。そのため、有機電界発光素子の軽量化、薄膜化に限界がある上に、生産性の面でも成形性、加工性に問題があった。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低電圧駆動においても高輝度を実現する有機電界発光素子を提供することを目的とする。本発明はまた、有機電界発光素子の軽量化を実現することを目的とする。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、基板の一方の板面上に、陽極、有機発光層及び陰極が積層された有機電界発光素子であって、該基板がプラスチック製マイクロレンズアレイ構造を有することを特徴とする。

【0006】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、プラスチック製マイクロレンズアレイ構造を有機電界発光素子に組み込むことで、軽量で、高輝度、低電圧の有機電界発光素子を実現できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】即ち、通常の平板状の基板を用いた場合には、発光部の発光光線はそのまま基板を通過するのに対し、プラスチック製マイクロレンズアレイ構造の基板であれば、発光部の発光光線はマイクロレンズアレイ構造の凸部に集光される。このため、高輝度化が図れる。また、プラスチック製マイクロレンズアレイ構造であれば軽量化が可能である。

【0008】このマイクロレンズアレイ構造は、光硬化性樹脂、特に、多官能(メタ)アクリレート化合物含有光硬化性液状モノマーを光硬化した光硬化性樹脂よりなることが好ましい。なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート及び/又はメタアクリレート」を示す。後述の「(メタ)アクリロイル」についても同様である。

【0009】また、マイクロレンズアレイ構造は、マスクを介した露光により製造されることが好ましい。

【0010】本発明に係る基板は、ガラス基板上にマイクロレンズアレイシートを積層したものとすることができ、

**【0011】**

【発明の実施の形態】以下に、図面を参照して、本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

【0012】まず、図1、2を参照して本発明に係るプラスチック製マイクロレンズアレイ構造を有する基板について説明する。

【0013】図1(a)～(c)は本発明に係る基板の構造及び集光作用を説明する模式図であり、図2はマイクロレンズアレイ構造の形成方法の一例を示す斜視図である。

【0014】本発明に係るマイクロレンズアレイ構造とは、図1(a)～(c)に示す如く、断面円弧状の微小レンズ部1aが平面状に配列した構造を指し、より具体的には、例えば、直径(図1(a)のR)が0.1～10,000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～5,000 $\mu\text{m}$ の微小レンズ部1aが、0.1～10,000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～5,000 $\mu\text{m}$ のピッチ(図1(a)のP)で並列されたものである。この厚み(図1(a)の $W_1$ )は10～10,000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは100～2,000 $\mu\text{m}$ である。

【0015】なお、発光光線の集光の目的には、図1(a)～(c)に示す如く、基板1の陽極、有機発光層及び陰極が積層された発光部2形成面と反対側に凸となるマイクロレンズアレイ構造1Aとする。

【0016】レンズ部1aの形状は、図1(a)～(c)に示す如く、断面半円形状のものに限らず、断面

円弧形状の凸レンズ状であれば良く、この場合には、曲率半径が0.05~13,000,000 $\mu$ m、好ましくは0.5~3,000,000 $\mu$ mでレンズ径が0.1~10,000 $\mu$ m、好ましくは1~5,000 $\mu$ mであれば良い。

【0017】本発明においては、図1(a)、(b)に示す如く、片面にマイクロレンズアレイ構造1Aを持つように基板1そのものをプラスチックで成形してもよく、図1(c)に示す如く、ガラス板1B上にプラスチック製マイクロレンズアレイ構造1Aを形成するか、或いはガラス板1Bに別途製造したマイクロレンズアレイ構造1Aのシートを積層して基板1としても良い。この場合、ガラス板1Bの厚み $W_2$ は300~5,000 $\mu$ mであることが好ましい。

【0018】図3に示す如く、従来の有機電界発光素子における平板状の基板11であれば、発光部12からの平面発光された発光光線13はそのまま通過するため、拡散されたままである。これに対して、マイクロレンズアレイ構造を有する本発明に係る基板1であれば、図1(a)~(c)に示す如く、発光部2からの発光光線3は凸型マイクロレンズアレイ構造1Aの部分で集光され、その結果として、有機電界発光素子の高輝度化が達成される。

【0019】本発明において、マイクロレンズアレイ構造はプラスチック、特に好ましくは光硬化性樹脂で形成される。

【0020】光硬化性樹脂は、光硬化性液状モノマー及び光重合開始剤等を含有する光硬化性液状モノマー組成物を光硬化することで得られる。

【0021】この光硬化性液状モノマーとしては、光照射によって重合硬化し、透明な重合体を形成するものであればよく、特に限定されないが、一般には、(メタ)アクリレート系化合物が適している。その中でも、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)]フェニルプロパン、p-ビス[ $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]キシリレン、4,4'-ビス[ $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]ジフェニルスルホン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類、及びこれらのモノマーと共重合可能な単官能モノマーとの混合物、またこれらの多官能(メタ)アクリレート化合物と付加重合可能なポリチオールとの混合物等が好適である。なお、上記単官能モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、ポリチオールとしては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス( $\beta$ -チオプロピオネー

ト)、トリス[2-( $\beta$ -チオプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレートなどが挙げられる。

【0022】これらのうち、特に、屈折率(対空気)が1.50以上、好ましくは1.55以上、特に好ましくは1.58以上の重合体を生成するモノマーが選択される。

【0023】これらの光硬化性液状モノマーを硬化させる際に使用される光重合開始剤としては公知のものが挙げられ、これらは2種以上を併用しても良い。光重合開始剤としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、ジフェノキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0024】硬化を速やかに完結させる目的で、光硬化と熱硬化を併用する場合には、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)等公知の熱重合開始剤を添加することができる。

【0025】また、必要に応じ、光硬化性液状モノマー組成物に酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤などを配合することもできる。

【0026】光硬化させることで、光硬化性樹脂よりなるマイクロレンズアレイ構造を形成するには、例えば、上記光硬化性液状モノマー組成物をマイクロレンズアレイ構造を一部に有する板状形状の金型に流し込み、露光することによって行うことができる。より具体的には、マイクロレンズアレイ形状の板と平板状の板との間に、光硬化性液状モノマー組成物を流し込み、平板状の板側から照射することによって光硬化させる。光硬化して得られた光硬化性樹脂成形体には、マイクロレンズアレイ状の板側にマイクロレンズアレイ構造が形成される(以下、この方法を「金型転写法」と称す。)

【0027】この場合、図2に示すように、レンズ部形成部に対応する部分4Aのみが光が透過するネガ型マスクパターン4をマイクロレンズアレイ状の板の代わりに用いて光硬化性液状モノマー組成物5を露光することで、より小さなレンズ部5Aを有するマイクロレンズアレイ形状を形成することもできる。即ち、このようなネガ型マスクパターン4を用いて、光硬化性液状モノマー組成物5のレンズ5A形成部のみにそれ以外の部分よりも多い光を当てることで、後述する如く、この部分が凸状に膨らんだレンズ5Aを形成することができる(以下、この方法を「部分的照射法」と称す場合がある。)。このネガ型マスクパターン4を使用して部分的照射する方法としては、1段目に、このネガ型マスクパターン4を介して露光し、更に2段目に全面露光(マスクパターン4をはずした露光或いは、裏面側からの露光)する2段階露光方法、或いは、マスクパターン4側と裏面側から同時露光する方法などが挙げられる。

【0028】この部分的照射法に使用されるネガ型マスクパターンは、写真撮影法、蒸着法、印刷等の適宜な方式で得ることができる。マスクパターンをのせる基材としてはガラス板が好ましいが、ポリマーフィルムや紙製のものをを用いても良いし、それらをガラス等の固い透明材に貼り合わせても良い。パターンが描かれたマスク面は、注液型の内面に配置されても、外側の面に配置されても良いが、パターンの良好な転写性を得るためには、内部側即ち光硬化性液状モノマー組成物と接する面に配置されるのが好ましい。この場合、光硬化性液状モノマー組成物に侵されることのないようマスクのリサイクルを考慮して、ガラス製のクロム蒸着マスクを使用することが望ましい。

【0029】光硬化性液状モノマー組成物の光重合の際の硬化収縮は、照射による重合度の増加に伴って進行する。従って、ネガ型マスクパターンを通して部分的照射を行うと、照射されたマスクされていない部分がまず硬化し、その硬化収縮の影響を受けて、マスクされている照射されていない或いは照射量の少ない部分がくぼむ。即ち、マスクされていない部分が凸状の突起部を形成する。この凸状部の形状は、照射光がマスクを通る際の回折現象により、マスクされている部分にも光が回り込むため、球面或いは非球面状（球面類似形状）のレンズ部となる。

【0030】従って、部分的照射することによって、表面の凹凸を形成した後、ネガ型マスクパターンをはずして全面に照射を行うことにより硬化を完了させて、最終的なマイクロレンズアレイ構造を得ることができる。或いは、光硬化性液状モノマー組成物を介してネガ型マスクパターンと反対側の型に光を透過するガラス等の材質を用い、この面より全面に照射して硬化を完了することができ、この場合には、片面の凹凸形成と全面の硬化を同時に行うこともできる。

【0031】前記金型転写法、及び上記部分的照射法のどちらにおいても、照射の光源としては、光硬化性液状モノマー組成物や光重合開始剤の特性波長に応じて適宜選択することができる。照射の光源は、一般には、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、ショートアークランプ等の紫外線光源を用いて、平行光、散乱光、の形で使用されるが、光増感剤との併用でレーザー等の可視、赤外光源の使用も可能である。

【0032】照射に際しては、硬化を速やかに完了させる目的で、注液された型全体を加熱してもよく、更に熱重合開始剤を添加して硬化を促進することも可能である。

【0033】また、光学歪を更に低減させるために、硬化後若干の加熱によるアニール等の処理を行ってもよい。また、ハードコート、反射防止コート等の表面処理を行うことも可能である。

【0034】次に、図4～6を参照して、このようなブ

ラスチック製マイクロレンズアレイ構造を有する基板を用いた本発明の有機電界発光素子の構成を説明する。

【0035】図4～6は本発明の有機電界発光素子の構造例を示す模式的断面図であり、図中、1は基板、6は陽極、7は有機発光層、7aは正孔輸送層、7bは電子輸送層、7cは正孔注入層、8は陰極、10、10A、10Bは有機電界発光素子である。

【0036】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、光学特性、耐熱性、表面精度、機械的強度、軽量性、ガスバリア性などの特性に優れていることが要求される。

【0037】本発明においては、この基板1として、図1(a)～(c)に示す如く、これらの特性に優れたプラスチック製マイクロレンズアレイ構造或いはガラス板とマイクロレンズアレイ構造との積層体を用いる。

【0038】なお、基板は、ガスバリア性をより高める目的で、少なくともその片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けても良い。

【0039】基板1上に形成された陽極6は、有機発光層7への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極6は、通常、アルミニウム、金、銀、白金、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子など、好ましくは、インジウム・スズ酸化物により形成される。陽極6の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などを用いる場合には、これを適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極6を形成することもできる。また、導電性高分子を用いる場合には、電解重合により直接基板1上に薄膜を形成するか、基板1上に導電性高分子を塗布することにより、陽極6を形成することもできる( Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極6は異なる物質を積層して形成することも可能である。

【0040】陽極6の厚みは、透明性の要求の有無により異なる。透明性が要求とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5～1000nm、好ましくは10～500nm程度である。陽極6が不透明でよい場合には、基板1と同一材料であってもよい。また、陽極6の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0041】陽極6の上に形成される有機発光層7は、電界が与えられた電極間において、陽極6から注入された正孔と陰極8から注入された電子を効率よく輸送して再結合させ、かつ、再結合により効率よく発光する材料

から形成される。通常、この有機発光層7は発光効率の向上のために、図5に示す様に、正孔輸送層7aと電子輸送層7bに分割した機能分離型にすることが行われる (Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)。

【0042】図5に示す機能分離型有機電界発光素子10Aにおいて、正孔輸送層7aの材料としては、陽極6からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、製造時や使用時にトラップとなる不純物が発生しにくいことが要求される。

【0043】このような正孔輸送材料としては、例えば、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- $\alpha, \alpha'$ -ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-*p*-キシレン(特開平3-269084号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジビリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平2-311591号公報)、シラザン化合物(米国特許第4, 950, 950号公報)、シラナミン

誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよく、また、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

【0044】なお、上記の化合物以外に、正孔輸送層7aの材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン (Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子 (Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年) 等の高分子材料を用いることができる。

【0045】正孔輸送層7aは、これらの正孔輸送材料を塗布法又は真空蒸着法により成膜することにより、前記陽極6上に積層形成される。

【0046】塗布法の場合は、正孔輸送材料の1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶剤に溶解して塗布溶液を調製し、これをスピンコート法などの方法により陽極6上に塗布、乾燥して有機正孔輸送層7aを形成する。この場合、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂の添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0047】一方、真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$  Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボに対向配置した基板1上の陽極6上に正孔輸送層7aを形成する。

【0048】このようにして正孔輸送層7aを形成する場合、更に、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/又は金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラレン類(特開平5-331458号公報)等を $10^{-3}$ ~10重量%の濃度でドーピングして、フリーキャリアとしての正孔を生成させることにより、低電圧駆動を可能にすることができる。

【0049】正孔輸送層7aの膜厚は、通常、10~300 nm、好ましくは30~100 nmである。このような膜厚の薄い正孔輸送層を一様に形成するためには、

一般に真空蒸着法を採用するのが好適である。

【0050】また、正孔注入効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極6への付着力を改善する目的で、図6に示す如く、正孔輸送層7aと陽極6との間に正孔注入層7cを形成することも行われている。正孔注入層7cに用いられる材料としては、イオン化ポテンシャルが低く、導電性が高く、更に陽極6上で熱的に安定な薄膜を形成し得る材料が望ましく、フタロシアニン化合物やボルフィリン化合物(特開昭57-51781号公報、特開昭63-295695号公報)が用いられる。このような正孔注入層7cを介在させることで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果が得られる。正孔注入層7cもまた、正孔輸送層7aと同様にしてアクセプタをドーピングすることで導電性を向上させることが可能である。

【0051】正孔注入層7cの膜厚は、通常、2~100nm、好ましくは5~50nmである。このような膜厚の薄い正孔注入層を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法を採用するのが好適である。

【0052】正孔輸送層7aの上に形成される電子輸送層7bは、電界が与えられた電極間において、陰極からの電子を効率よく正孔輸送層7aの方向に輸送することができる化合物で構成される。

【0053】電子輸送層7bに用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、更に安定性に優れ、製造時や使用時にトラップとなる不純物が発生しにくい化合物であることが要求される。

【0054】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物(特開昭57-51781号公報)、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ペリノン誘導体(特開平2-289676号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報)、ビスチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、同2-222484号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報、同3-791号公報)、クマリン化合物(特開平2-191694号公報、同3-792号公報)、希土類錯体(特開平1-256584号公報)、ジスチリルピラジン誘導体(特開平2-252793号公報)、p-フェニレン化合物(特開平3-33183号公報)、チアジアゾロピリジン誘導体(特開平3-37292号公報)、ピロロピリジン誘導体(特開平3-37293号公報)、ナフチリジン誘導体(特開平3-203982号公報)などが挙げられる。

【0055】これらの化合物を用いた電子輸送層7bは、一般に、電子を輸送する役割と、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割とを同時に果たすことができる。

【0056】正孔輸送層7aが発光機能を有する場合は、電子輸送層7bは電子を輸送する役割だけを果たす場合もある。

【0057】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)等も行われているが、本発明においても、上記の有機電子輸送性材料をホスト材料として各種の蛍光色素を $10^{-3}$ ~10モル%ドーピングすることにより、素子の発光特性をより一層向上させることができる。

【0058】電子輸送層7bの膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。

【0059】電子輸送層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0060】なお、図4に示すような機能分離を行わない単層型の有機発光層7としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)(Nature, 347巻, 539頁, 1990年他)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン](Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年他)、ポリ(3-アルキルチオフェン)(Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年他)等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)等が挙げられる。

【0061】陰極8は、有機発光層7に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極6に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が好適である。陰極8の膜厚は、通常、陽極6と同程度である。

【0062】低仕事関数金属からなる陰極を保護する目的で、この陰極上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することにより、素子の安定性を増すことができる。この目的のための金属層には、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が用いられる。

【0063】なお、図4~6は、本発明で採用される素子本体の一例を示すものであって、本発明は、図示のもの以外に、以下に示すような層構成の素子本体に適用す



ることができる。

【0064】

陽極／正孔輸送層／電子輸送層／界面層／陰極、

陽極／正孔輸送層／電子輸送層／他の電子輸送層／陰極、

陽極／正孔輸送層／電子輸送層／他の電子輸送層／界面層／陰極、

陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子輸送層／界面層／陰極、

陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子輸送層／他の電子輸送層／陰極

上記層構成で、界面層は陰極と有機層とのコンタクトを向上させるためのもので、芳香族ジアミン化合物（特開平6-267658号公報）、キナクリドン化合物（特開平6-330031号公報）、ナフタセン誘導体（特開平6-330032号公報）、有機シリコン化合物（特開平6-325871号公報）、有機リン化合物（特開平6-325872号公報）、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物（特願平6-199562号）、N-ビニルカルバゾール重合体（特願平6-200942号）等で構成された層が例示できる。界面層の膜厚は、通常、2～100nm、好ましくは5～30nmである。界面層を設ける代わりに、有機発光層及び電子輸送層の陰極界面近傍に上記界面層の材料を50重量%以上含む領域を設けてもよい。

【0065】また、他の電子輸送層は、有機電界発光素子の発光効率を更に向上させるために、電子輸送層の上にさらに積層形成されるものであり、この電子輸送層に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力が更に大きいことが要求される。このような電子輸送性材料としては、オキサジアゾール誘導体（Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年他）やそれらをポリメタクリル酸メチル（PMMA）等の樹脂に分散した系（Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、又は、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。この他の電子輸送層の膜厚は、通常、5～200nm、好ましくは10～100nmである。

【0066】本発明の有機電界発光素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造の素子のいずれにも適用することができる。

【0067】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0068】実施例1

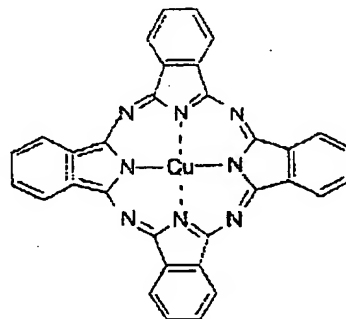
4, 4'-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチ

オ)ジフェニルスルホン100重量部に、光重合開始剤として2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド0.1重量部及びベンゾフェノン0.02重量部を均一に攪拌混合した。この組成物を直径1mmの半球状の凹部が1mmピッチで整列しているマイクロレンズアレイ状の金属板と、1mm厚のシリコンスペーサーを介して設置された平板状のガラス板よりなる型に注入した。そして、ガラス板から50cm上方にある出力80mW/cm<sup>2</sup>の高圧水銀灯により紫外線を散乱光として3分間照射して、硬化を行った。硬化後、脱型して、硬化物を120℃で1時間アニール処理を行い、片面が凸型のマイクロレンズアレイ構造であり片面が平滑なプラスチックシートを得た。このマイクロレンズアレイシートのレンズ径、レンズ部曲率半径、レンズ部ピッチ、厚み、屈折率及び比重は表1に示す通りである。

【0069】このマイクロレンズアレイシートを基板とし、その平滑面側にITO（インジウム・スズ酸化物）を低温にて0.1μmの厚さにスパッタ成膜した。次に、6N塩酸（50℃）のエッチング液を用いて、ITO膜を幅2mmのストライプ状に加工した。このITO基板をUV/O<sub>2</sub>洗浄した。その後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が10<sup>-4</sup>Pa以下になるまで、液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した後、有機正孔注入層材料として、下記化1に示す銅フタロシアニンを基板上に20nmの厚さに成膜した。この時の蒸着速度は0.3nm/secであった。

【0070】

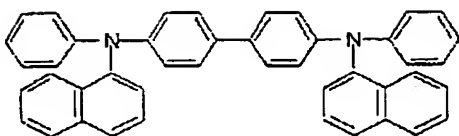
【化1】



【0071】次に、有機正孔輸送材料として、下記化2に示すN, N'-ジフェニル-N, N'-(α-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンをセラミックルツボに入れ、ルツボの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して、蒸着を行った。この時のルツボの温度は160～170℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は10<sup>-4</sup>Paで、蒸着時間は3分10秒で、膜厚60nmの有機正孔輸送層を得た。

【0072】

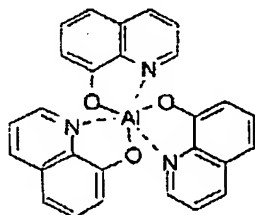
【化2】



【0073】次に、電子輸送層の材料として、下記化3に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体A1 ( $C_{16}H_8NO$ )<sub>3</sub>を用いて、上記有機正孔輸送層の上に同様に蒸着を行った。この時のルツボの温度は230~270℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-6}$  torr、蒸着時間は3分30秒、得られた電子輸送層の膜厚は75 nmであった。

【0074】

【化3】



【0075】正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を形成した基板に、マグネシウムと銀の合金電極 (Mg: Ag = 10:1.5 (原子比)) よりなる陰極を、二元同時蒸着法によって膜厚40 nmとなるように蒸着して形成した。蒸着はモリブデンボードを用いて真空度 $2 \times 10^{-4}$  Pa、蒸着時間4分20秒で行い、光沢のある膜を得た。更に、保護層としてアルミニウムを40 nmの膜厚に蒸着した。

【0076】得られた有機電界発光素子のITO電極側を正極、MgAg合金膜側を陰極として、6 Vの直流電圧を印加したところ、 $4 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れ、発光した。その時の輝度を測定し、結果を表1に示した。

【0077】実施例2

2 mm径の半球状の凹部が2 mmピッチで整列しているマイクロレンズアレイ用の型を用いたこと以外は実施例1と同様に、表1に示すレンズ径、レンズ部曲率半径、レンズ部ピッチ、厚み、屈折率及び比重のマイクロレンズアレイシートを得、同様にして有機電界発光素子を製造し、その輝度の測定を行って結果を表1に示した。

【0078】実施例3

p-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン100重量部に、光重合開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド0.1重量部及びベンゾフェノン0.02重量部を加え、均一に攪拌混合した。この組成物を、図3の4に示されるような直径10 μmの光透過部を20 μmピッチで有するネガ型マスクパターン(1.5 mm厚のガラス板にクロム蒸着マスクしたもの)を型の内側にマスク面が

くるように設置)と、1 mm厚のシリコンスペーサーを介して設置された透明なガラス板よりなる型に注入した。この型から50 cm離れて上下にある出力8 mW/cm<sup>2</sup>の高圧水銀灯のうち、上方よりネガ型マスクパターンを通して紫外線を散乱光として1分間照射し、続いて上下より11分間同時に照射して硬化を行った。その後、脱型した硬化物を120℃で1時間アニール処理し、片面が凸型の、表1に示すレンズ径、レンズ部曲率半径、レンズ部ピッチ、厚み、屈折率及び比重のマイクロレンズアレイシートを得た。このシートを基板として用いたこと以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を製造し、その輝度の測定を行って結果を表1に示した。

【0079】実施例4

直径50 μmの光透過部を80 μmピッチで有するネガ型マスクパターンを用いたこと以外は実施例3と同様に、表1に示すレンズ径、レンズ部曲率半径、レンズ部ピッチ、厚み、屈折率及び比重のマイクロレンズアレイシートを得た。このシートを基板として用いたこと以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を製造し、その輝度の測定を行って結果を表1に示した。

【0080】実施例5

直径100 μmの光透過部を110 μmピッチで有するネガ型マスクパターンを用いたこと以外は実施例3と同様に、表1に示すレンズ径、レンズ部曲率半径、レンズ部ピッチ、厚み、屈折率及び比重のマイクロレンズアレイシートを得た。このシートを基板として用いたこと以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を製造し、その輝度の測定を行って結果を表1に示した。

【0081】実施例6

実施例3の手順と同様にマイクロレンズアレイシートを作製し、このシートを厚さ1000 μmのガラス板に実施例3で使用した光硬化性液状モノマー組成物を塗布した上に重ね、光硬化することにより貼り合わせて、表1に示すレンズ径、レンズ部曲率半径、レンズ部ピッチ、厚み、屈折率及び比重の積層基板を製造した。この積層基板を用いたこと以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を製造し、その輝度の測定を行って結果を表1に示した。

【0082】実施例7

実施例3において、光硬化を行った後、クロム蒸着マスクガラスとシリコンスペーサーを除去することにより、厚さ1000 μmのガラス板上にマイクロレンズアレイ層が積層された。表1に示すレンズ径、レンズ部曲率半径、レンズ部ピッチ、厚み、屈折率及び比重の積層基板を製造した。この積層基板を用いたこと以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を製造し、その輝度の測定を行って結果を表1に示した。

【0083】比較例1

基板としてマイクロレンズアレイ構造が形成されてい



い両面平滑なガラス板（厚さ、屈折率、比重は表1に示す通り。）を用いたこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素子を製造し、その輝度の測定を行って結果を表1に示した。

#### 【0084】比較例2

p-ビス（ $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルチオ）キシリレン100重量部に光重合開始剤として2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド0.1重量部及びベンゾフェノン0.02重量部を均一に攪拌混合した。この組成物を厚さ1mmのシリコンスベーパーを挟んだ光学研磨ガラスの型に注入し、ガラス

面より距離40cmで上下にある出力80W/cm<sup>2</sup>のメタルハライドランプの間にて5分間紫外線を照射した後、脱型し、120℃で1時間アニール処理を行った。このようにしてマイクロレンズアレイ構造を形成せずに作成した硬化物を25mm×75mmのスライドガラス状に切削して、表1に示す厚み、屈折率及び比重のシートを得た。このシートを基板として用いたこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素子を作成し、その輝度の測定を行って結果を表1に示した。

#### 【0085】

#### 【表1】

例		基 板 の 構 造						有機電界発光素子の輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]
		レンズ径 [μm]	レンズ部 曲率半径 [μm]	レンズ部 ピッチ [μm]	厚み [μm]	屈 折 率	比重 [g/cc]	
実 施 例	1	1000	500	1000	1000	1.63	1.35	388
	2	2000	1000	2000	1000	1.63	1.35	388
	3	10	42	20	1000	1.59	1.26	144
	4	50	400	80	1000	1.59	1.26	117
	5	100	1250	110	1000	1.59	1.26	109
	6	10	42	20	2100	1.59	1.97	144
	7	10	42	20	2000	1.59	2.01	144
比 較 例	1	—	—	—	1000	1.53	2.76	96
	2	—	—	—	1000	1.59	1.26	96

#### 【0086】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発光素子によれば、マイクロレンズアレイ構造の基板による集光作用で、駆動電圧や色素材料等を変えることなく、高輝度の有機電界発光素子を実現することができる。従って、本発明の有機電界発光素子は、高輝度、低電圧のフラットパネルディスプレイ等を提供するために工業的に極めて有用な技術である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る基板の構造及び集光作用を説明する模式図である。

【図2】マイクロレンズアレイ構造の形成方法の一例を示す斜視図である。

【図3】従来の基板の発光光線を説明する模式図である。

【図4】本発明の有機電界発光素子の一実施例を示す模式的断面図である。

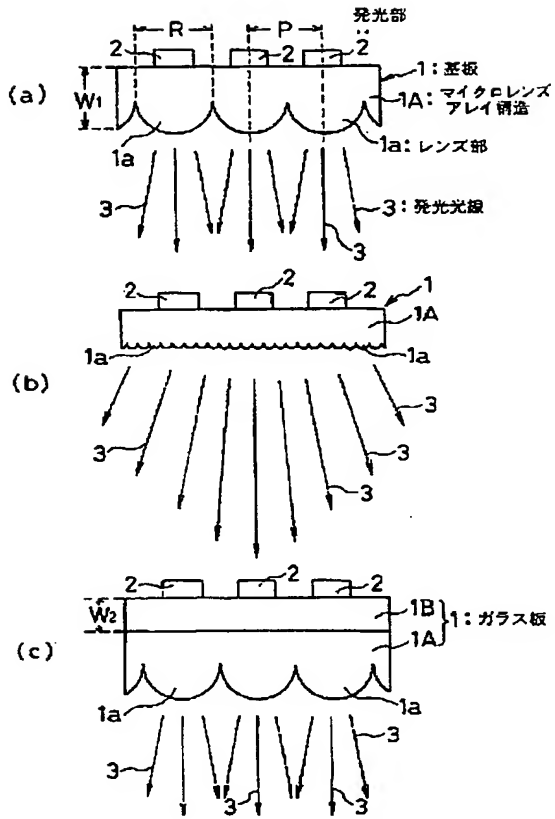
【図5】本発明の有機電界発光素子の他の実施例を示す模式的断面図である。

【図6】本発明の有機電界発光素子の別の実施例を示す模式的断面図である。

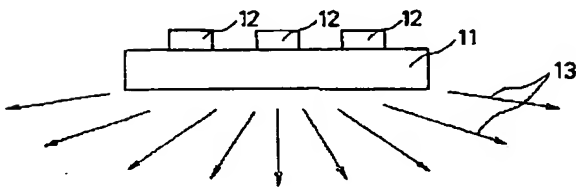
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 1a レンズ部
- 1A マイクロレンズアレイ構造
- 1B ガラス板
- 2 発光部
- 3 発光光線
- 4 ネガ型マスクパターン
- 5 光硬化性液状モノマー組成物
- 6 陽極
- 7 有機発光層
- 7a 正孔輸送層
- 7b 電子輸送層
- 7c 正孔注入層
- 8 陰極
- 10, 10A, 10B 有機電界発光素子

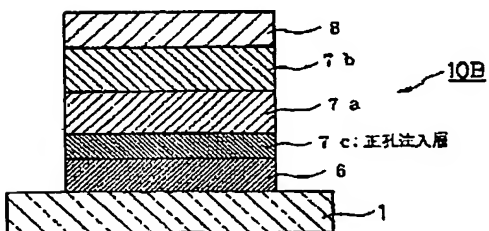
【図1】



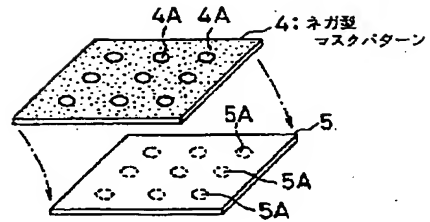
【図3】



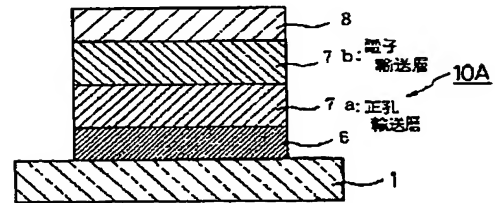
【図6】



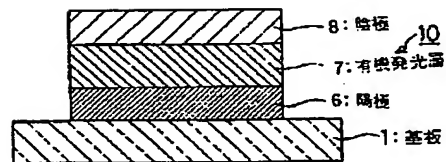
【図2】



【図5】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**